



TITLE:

ニトロ基によるアルキル基の活性化に関する研究 (第二報)

AUTHOR(S):

小田, 良平; 鶴田, 禎二

CITATION:

小田, 良平 ...[et al]. ニトロ基によるアルキル基の活性化に関する研究 (第二報). 化学研究所講演集 1947, 16: 6-8

ISSUE DATE:

1947-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73843>

RIGHT:

天然ゴムにブタジエン系ゴムを混ざるとその膨潤性はその混合比に比例してその兩者の性質が加成的にあらはれる事を定量的に知つた。即ち φ_A , φ_B を夫々固有の膨潤性, X_A を A の混合量とすると混合物の膨潤性 φ は次の如くなる。

$$\varphi = \varphi_A X_A + \varphi_B (1 - X_A)$$

次にクロロプレンゴムを混じたときも同様であるが、この場合はとくに溶解性からも検討した。即ち天然ゴムとクロロプレンゴムの無硫黄混合物を單に加熱すると、クロロプレンゴムのみ加硫するが、これを溶解抽出するとその溶解力は定量的にクロロプレンゴムのそれと天然ゴムの溶解力の和として表はれてくる。

2. 無機充填剤の影響 硫酸バリウム、酸化鉛、炭酸マグネシア、白艶華、亜鉛華等の混入データを見るとかなり膨潤性は異なるがこれを生ゴム分に換算してみると略んど皆一定の膨潤度を與へ結局ゴム含有量により大體決定する事を知つた。カーボンブラックのみはかなり耐油性を増すがこれはゴム分子に特別の作用を及ぼすものと考へられその増強作用と共に興味深い。

又トリクレジルフオスフェート等は合成ゴム耐油軟化剤といはれとくに耐ベンゼール性を増すと云はれるので検討したがこれも生ゴム分につき換算すると殆んど大差ない事が判つた。

3) 加硫の影響 そこで結局ゴム分に換算して考へると混合物の影響は殆んどない事が判り、もし耐油性に大きい影響をもつときがあると、これはゴム分子の高分子的變化を直接表はすものと思はれる。例へば加硫の度合(加硫係數)により著しく膨潤性が變る事になる。Kirchhof (Koll. Beiheft. 1914, 6, 1) は比膨潤度 Q が加硫係數 K の ϵ 乗 (ϵ は溶劑による恒數) に逆比例する事を實驗的に得てゐるがこの意味は明にされてゐない。

$$Q \cdot K^\epsilon = \text{const}$$

ゴム分子を立體的な網と考へると、これに包含される溶劑量はその網目數に逆比例することになる。加硫係數 K がこの網目數を表はすとすると ϵ は 1 になり Q は K に逆比例する事になるが實際このようには簡單ではあり得ない。溶媒和の差も異り、又ゴムの加硫中の崩壊もある。これらの點については次報でのべる事とする。

本研究は文部省科學研究費による。

ニトロ基によるアルキル基の 活性化に關する研究 (第二報)

小 田 良 平
鶴 田 禎 二

芳香族ニトロ化合物に於てニトロ基のオルト、パラ位のメチル基が活性化される事は古來の

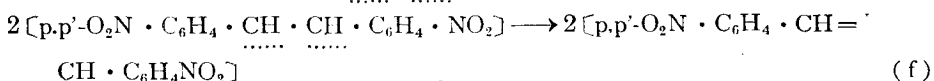
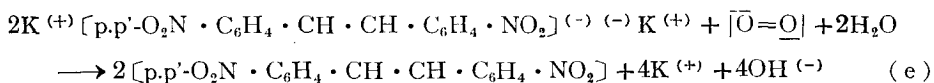
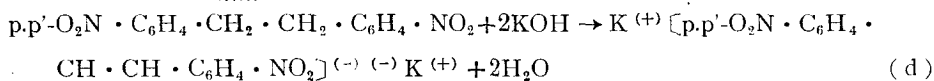
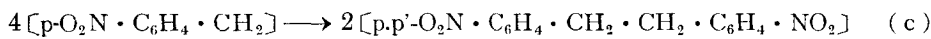
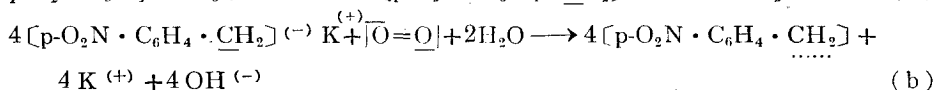
文献にしばしば表われている。p-Nitro-toluol がアルカリの存在でそれ自身縮合を起して、Dinitroazodistilben (Dinitrosostilben) と想像される粉末を興え、他に少量の p,p'-Dinitrodibenzyl 並に p,p'-Dinitrostilben とが得られる事はその顯著な實例である。この時反應系を絶えず空氣と接しよくさせるか、添加劑として NaOCl を加えると、p,p'-Dinitrodibenzyl 又は p,p'-Dinitrostilben のみが生成する。本報ではこの反應機構について考察を進めたいと思う。

上記反應機構説明の代表的且つ對蹠的なものとしては、A.K.Pliesov による説 (p-Nitrotoluol' がアルカリの作用でキノイド型に移行し、それが縮合して Dibenzyl 系化合物を生じ、更に同様の變化で Stilben 系化合物を生ずるとする説) と、A.E. Porai-Koshitz による方法 (p-Nitrotoluol がアルカリの作用で酸化をうけアルコール又はアルデヒドとなり、このアルコール相互間又はアルデヒドと Nitrotoluol 間に脱水が起つて Stilben 系化合物を生ずるとする説) とを擧げ得る。そこで私達は先ず、

(i) p,p'-Dinitrodibenzyl は酸化劑の存在でアルカリの作用により p,p'-Dinitrostilben を興えるか否かを確めた所、Dinitrostilben の生成を認めた。そこで Pliesov の機構説明の方が、より妥當である事が判然とした譯である。然しこの Pliesov の説明と云えども餘りに "brain work" にすぎ、不自然に思われる。この種機構の考察にはニトロ基とメチル基との特性を詳細に検討すべきである。元來ニトロ基はオルト、パラ位のメチル基より水素をプロトンとして放出し易くする性質を持つ事は種々の事實から確められている。次にニトロ基が酸化能を持つ事も周知の通りである。例えば、上述の Dinitroazo-distilben が生成する事はその一證である。私達はこの點も一應調査して見た。即ち：

(ii) p-Nitrotoluol を空氣と振とうする事なく、濃アルカリと高温で反應せしめた場合、

p-Toluidin を少量乍ら得、p-Nitrotoluol のニトロ基も又酸化能力を持つ事を再認した。そこで私達は Pliesov の説を次の通り改修したいと思う。



即ち、メチル基からのプロトン放出によつて (a) の通り弱い乍らも一種の鹽が出来る。この鹽のアニオンから電子をうばう物はニトロ基である事もあり得ようし、又 (b) に示したように酸化劑である事もある。勿論酸化に用いられ、自身は還元をうけたニトロ基は

共存する酸化剤によつて再びニトロ基に復すると考えればよい。かくして生じたラジカルが二分子縮合して (c) のように dibenzyl を生ずる。そしてこの dibenzyl は同様にして (d), (e), (f) の経路を辿り, p,p'-Dinitrostilben を生成すると考えるのである。次に私達はニトロ基が,

(iii) p,p'-Dinitroditan (iv) p-Nitroätkylbenzol のメチレン基並にエチル基も同様に活性化して之を縮合させうるか否か。

を調査して、同様の縮合を認め得た。即ちパラ位にニトロ基を持つメチル基以外のアルキル基も同様に活性化される例證を得た譯である。尙この活性化は主として、共鳴効果に基くものであり、その効果はオルトとパラと殆んど同一であるから、

(v) o,p'-Dinitrodibenzyl は空氣の存在でアルカリの作用により o,p'-Dinitrostilben を與えるか否か。を確めて見たが、p,p'- の場合と同様に處理しても、o,p'-Dinitrostilben は得られず、褐色樹脂狀物が得られただけであるが、之を強い條件で反應させた場合には少量のアンスラニル酸を得た。この事は上に提起した反應機構を必ずしも否定するものではなく、寧ろニトロ基のオルト位とパラ位とのメチル基 (メチレン基) に對する酸化能力の差異 (主として位置的直接効果に基く) を示すものであつて、この事が o-Nitrotoluol よりは普通 Stilben 系化合物を生成しないで——尤もオルト位にメチル基を持つデニトロ化合物でも條件を注意深く撰べば Stilben 系化合物をうる事が出来るけれども——アンスラニル酸を生じ、p-Nitrotoluol よりの反應生成物と著しい相違を示している事實を解明する上に一つの「かぎ」ともなるべきもので、之等に就いては、第三報以下に報告する豫定である。以上

水酸基のアセチル化に關する一新方法

矢 戸 圭 一
野 崎 一

演者等は無水醋酸を用ひて水酸基をアセチル化する際、反應助劑としてハロゲン化アセチル特に臭化アセチルが優れた性質を示すことを見出した。實驗結果を總括して第1表及び第2表に示す。

一般に脂肪族第三級アルコールはアセチル化困難とされてゐる。そして直接そのアセタートに合成する方法としては僅かに所謂 Spassow のエステル化法 (Ber., 70, 1926 (1937)) が今迄に唯一つ知られてゐたに過ぎなかつた。演者等は次の様にしてより簡単に目的を達し得ることを認めた。